

потенциально направленные на получение удовлетворительных метрологических характеристик методики в сочетании с требуемой экспрессностью. Такие программы строились на применении функциональных систем (2) или обратных им систем вида

$$x_i = \Phi_i(y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n), \quad (3)$$

среди известного множества которых можно выделить т. наз. уравнения Лукаса-Туса, Лачанса-Трейла и др.

Здесь важно отметить, что все эти разработки так или иначе должны покоиться на фундаменте основ теории множественного регрессионного анализа [2], и, следовательно, должны удовлетворять требованиям данной теории к применяемым стандартным образцам. В связи с этим возникает вопрос, насколько такие разработки удовлетворяют указанным требованиям.

Для выяснения этого вопроса прежде всего предположим, что учет межкомпонентных эффектов будет производиться классическим методом множественной регрессии, согласно которому вся аналитическая процедура делится на два этапа: на первом этапе, этапе калибровки, определяют систему калибровочных уравнений вида (2). На втором, аналитическом, этапе находят и используют функции вида (3), называемые аналитическими и получаемые математическим обращением калибровочных.

Представим калибровочные функции (2) в виде системы однородных линейных уравнений общего вида

$$y = a_0x_0 + a_1x_1 + \dots + a_ix_i + \dots + a_mx_m, \quad (4)$$

где $x_0 = 1$ – фиктивная переменная, i – номер переменной, m – число всех переменных. Не вдаваясь в подробности громоздкого и без компьютера совершенно непригодного для практического применения в приемлемые сроки математического аппарата множественной регрессии, подробно описанного, например, в [2], отметим лишь, что в нем непременно используется матрица независимых переменных или аргументов X

$$X = \begin{pmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{m1} \\ x_{02} & x_{12} & \dots & x_{m2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{0n} & x_{1n} & \dots & x_{mn} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

которую в обиходе обычно называют составом комплекта стандартных образцов, а в области регрессионного анализа – планом эксперимента. Здесь n – число образцов данного комплекта.

Для получения оптимального результата регрессионного анализа план эксперимента должен удовлетворять определенным требованиям [3]. Перечислим основные из них:

1. Контролируемые (рабочие) диапазоны аргументов ($x = C, \lg C$) всех элементов должны быть наибольшими из возможных. С увеличением диапазонов растет достоверность оценки коэффициентов регрессии и расширяются аналитические возможности методики. Естественно, что расширение диапазонов не должно сопровождаться переходом данного типа анализируемого вещества в иной тип.

2. Аргументы всех элементов должны иметь равномерно распределенные планы. В [2] показано, что подобрать аппроксимирующую функцию так, чтобы весь рабочий диапазон характеризовался одинаковой

точностью анализа, достижимо лишь при использовании равномерно распределенных планов.

Заметим, что если равномерно распределенные значения аргументов x нормировать так, чтобы минимальное и максимальное значения после нормирования стали равными соответственно 1 и n (n – число образцов в комплекте), то в целом все значения всех аргументов будут выражены числами натурального ряда от 1 до n .

3. Известно, что в процессе вычисления интересующих нас коэффициентов регрессии b_i приходится обращать матрицу коэффициентов нормальных уравнений X^*X , что возможно лишь при условии, что она является невырожденной. Это означает, что между элементами любых двух столбцов матрицы X , т.е. плана эксперимента, линейная связь должна отсутствовать. Как известно [2], мерой линейной связи между переменными x и y является коэффициент корреляции r , который в данном случае имеет следующий вид:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i \right) / n}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 / n \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 / n \right)}}. \quad (6)$$

При условии, что переменные равномерно распределенного плана нормированы к числам натурального ряда, получим

$$\frac{\sum x_i \sum y_i}{n} = \frac{(n+1)^2 n}{4} = A, \quad (7)$$

$$\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} = \frac{(n-1)n(n+1)}{12} = B. \quad (8)$$

При переходе от одной пары столбцов плана эксперимента к другой будет изменяться только величина

$$\sum x_i y_i = S_{xy}, \quad (9)$$

тогда как величины A и B останутся неизменными. Поэтому формулу (6) можно упростить до

$$r_{xy} = \frac{S_{xy} - A}{B}. \quad (10)$$

Из вида формулы (10) следует, что требуемое условие отсутствия линейной связи между любыми столбцами и плана достигается при выполнении равенства

$$S_{xy} = A. \quad (11)$$

Заметим, что наш выбор нормирования равномерно распределенного плана к числам натурального ряда является в известном смысле случайным и в данном случае продиктован исключительно простотой дальнейших вычислений. Заслуживает внимания также вариант нормирования элементов переменной x_i распределенного плана к переменной X_i , при котором для любого столбца выполняется условие

$$X_{\min} = -1, \quad X_{\max} = +1. \quad (12)$$

Формула соответствующего преобразования переменной x_i к X_i имеет в данном случае вид

$$X_i = \frac{2}{n-1} x_i - \frac{n+1}{n-1}, \quad (13)$$

где n – число стандартных образцов.

При таком нормировании условие отсутствия линейной связи $r_{xy} = 0$ сводится к равенству

$$\sum x_i y_i = 0, \quad (14)$$

что также является и условием ортогональности вектор-столбцов X и Y n -мерного пространства. Таким образом, мера линейной связи, выражаемая значением коэффициента корреляции r_{xy} , здесь одновременно является и мерой ортогональности соответствующих вектор-столбцов, и формально степень ортогонализации системы может быть охарактеризована матрицей коэффициентов корреляции. Так как $r_{xy} = -r_{yx}$, а нас интересует только абсолютное значение коэффициента, то достаточно ограничиться рассмотрением $|r|$ -матрицы, число элементов которой равно $(n^2 - 1)/2$.

Помимо указанной в начале п. 3 важности условия минимизации $|r|$ -матрицы, независимое определение коэффициентов регрессии b_i возможно только при ортогональном планировании эксперимента, что при равномерно распределенном плане эквивалентно минимизации $|r|$ -матрицы до нуля.

4. Согласно теореме высшей алгебры [4], в n -мерном пространстве число взаимно ортогональных векторов не может быть больше n . Применительно к рассматриваемой проблеме это означает, что в ортогонализированном плане между числом элементов m (а с учетом фиктивного элемента x_0 - числом $m + 1$) и числом n стандартных образцов (мерой пространства) должно иметь место соотношение

$$n \geq m + 1. \quad (15)$$

Анализ последних достижений и публикаций. Типичным примером известного комплекса компьютерных программ для учета межэлементных эффектов может служить разработка «Гамма» ленинградского объединения «Буревестник» [5]. Его программа предписывает предварительный отбор массива производственных образцов общим числом не менее 30–50 штук, состав которых определен надежными методами химического анализа по всем контролируемым компонентам, установление по этому массиву градуировочных характеристик с учетом межкомпонентных эффектов и последующий отбор из этого массива ограниченного числа образцов, способных адекватно отражать эти характеристики, после чего полученная таким образом ограниченная выборка аттестуется как комплект стандартных образцов.

Нетрудно заключить, что предлагаемая комплексом «Гамма» процедура предварительного отбора столь громоздкого массива, сопряженная с необходимостью выполнения трудоемких и дорогостоящих химических анализов, имеет целью по возможности полнее отразить в нем то, что в аналитической практике обычно именуется «представительностью». Однако как и всякий подобный отбор, эта процедура носит случайный характер, что совершенно не гарантирует выполнение вышеперечисленных требований к комплекту, вследствие чего всегда имеется значительный риск, что окончательный результат окажется неоптимальным, и в таком случае приходится дополнять уже имеющийся массив новыми образцами и всю процедуру градуировки проводить еще раз с самого начала.

Следует полагать, что указанные затруднения и недостатки характеризуют и более современный программный комплекс «Спектран» [6], ориентированный главным образом на рентгеноспектральный анализ.

Рассмотрим теперь, насколько удовлетворительно известные комплекты стандартных образцов отвечают перечисленным требованиям. Для примера рассмотрим комплект стандартных образцов мартемовских шлаков № 8, состоящий из семи образцов на шесть компонентов и который, в отличие, например, от более позднего комплекта ИСО ЦНИИЧМ РГ-1 - РГ-9, аттестован по всем контролируемым компонентам. Его план распределения нормированных значений $x = \lg C$ приведен на рис. 1, а $|r|$ -матрица – в таблице, а. Как видим, комплект не отвечает ни требованию 2 ни требованию 3.

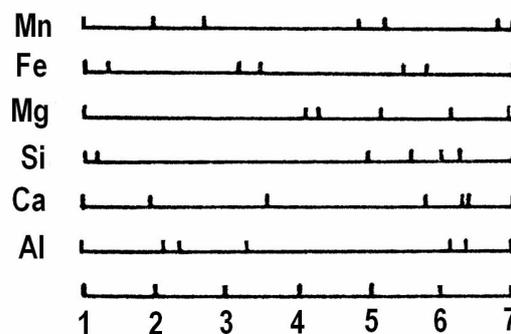


Рис. 1. Планы распределения нормированных значений $\lg C$ КСО № 8

Таблица. $|r|$ -матрицы КСО № 8 (а) и суперкомплекта (б)

| а | | | | | | б | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x_1 | x_2 | | | | | x_1 | x_2 | | | | |
| | Fe | Mg | Si | Ca | Al | | Fe | Mg | Si | Ca | Al |
| Mn | 0,650 | 0,648 | 0,811 | 0,910 | 0,692 | Mn | 0,245 | 0,755 | 0,362 | 0,624 | 0,206 |
| Fe | | 0,773 | 0,349 | 0,883 | 0,701 | Fe | | 0,448 | 0,684 | 0,563 | 0,529 |
| Mg | | | 0,291 | 0,765 | 0,605 | Mg | | | 0,356 | 0,781 | 0,343 |
| Si | | | | 0,665 | 0,796 | Si | | | | 0,538 | 0,279 |
| Ca | | | | | 0,796 | Ca | | | | | 0,316 |

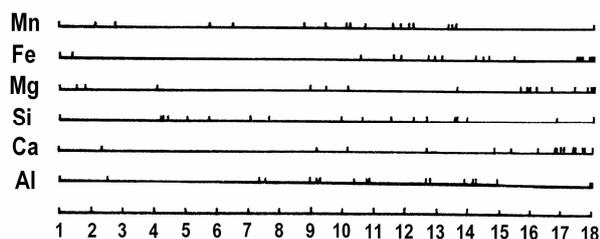


Рис. 2. Планы распределения нормированных значений lgC суперкомплекта

Была предпринята попытка «улучшить» эту ситуацию по рецепту вышеупомянутого комплекса «Гамма», т.е. путем увеличения числа n , в данном случае - за счет создания суперкомплекта из всех доступных аналогичных стандартных образцов, в данном случае – общим числом 18 шт. Результаты представлены рисунком 2 и таблицей, в. Как видим, ситуация действительно несколько улучшилась, но по-прежнему далека от требуемой. Отсюда следует, что принятая в комплексе «Гамма» методология поиска ограниченного комплекта стандартных образцов является вынужденно неэффективной.

В известной степени данная проблема затронута в работе [7], где состав комплекта стандартных образцов № 31 противопоставлен аналогичному составу, полученному авторами путем комбинаторных построений и предлагаемому взамен исходного. В том и другом случае комплект состоит из четырех образцов на шесть контролируемых элементов. План исходного комплекта распределен неравномерно и по сути представляет собой совокупность почти параллельных вектор-столбцов, так что вся его $|r|$ - матрица состоит из элементов, весьма близких к единице. Это обстоятельство делает комплект совершенно непригодным для учета межэлементных влияний.

Предлагаемый авторами план комплекта равномерно распределен, и авторам удалось снизить значения всех элементов $|r|$ - матрицы, однако лишь до уровня 0,4. Таким образом, полученный результат еще далек до оптимального для целей учета межэлементных эффектов случая минимизации всей $|r|$ - матрицы до нуля.

Основной причиной столь низкого результата, как это следует из вышеизложенного, является то, что в четырехмерное пространство невозможно втиснуть шесть взаимно ортогональных векторов, так как это противоречит требованию (14).

Аналогичная ситуация постигла и результаты создания упоминаемой в [3] «Первой оптимальной системы стандартных образцов для спектрального анализа углеродистых сталей», нашедшая воплощение в комплексе СО № 154, при планировании состава которого предпринята попытка разместить 12 взаимно ортогональных вектор-столбцов в восьмимерном гиперпространстве, заведомо обреченная на неудачу в силу невыполнения того же требования (14).

Рассмотрим теперь более поздние публикации, например, [8–11]. Несмотря на то, что обе эти работы носят в известной мере подробный обзорный характер по проблемам рентгеноспектрального анализа, где учет межэлементных эффектов особенно актуален, проблема оптимизации плана эксперимента в них обходится полным молчанием. Аналогичная ситуация имеет место в

работах такого же характера, посвященных проблемам изготовления и сертификации мировой коллекции стандартных образцов [12, 13].

Постановка задачи. Из данного обзора следует заключение, что в области количественного спектрального анализа веществ сложного состава с учетом межэлементных эффектов отсутствуют конкретные рекомендации по составлению оптимального плана эксперимента, удовлетворяющего основным требованиям множественного регрессионного анализа, что составляет существенный пробел в развитии данной области.

Настоящая работа, являющаяся логическим продолжением работы [3], является попыткой восполнить указанный пробел путем создания математической модели оптимального плана эксперимента.

Изложение основного материала исследования. Работа основана на существовании принципиальной возможности достижения полной (или почти полной) минимизации $|r|$ - матрицы равномерно распределенного плана (5). Эта возможность основана на планировании эксперимента по принципу латинского квадрата.

Как известно [14], латинским квадратом называется таблица из n строк и n столбцов, заполненная различными элементами x_1, x_2, \dots, x_n так, что каждый элемент в любой строке и любом столбце встречается один только раз. Частным случаем латинского квадрата является квадрат, элементами которого являются числа натурального ряда $1, 2, \dots, n$. Такой квадрат формально может быть интерпретирован как равномерно распределенный план комплекта СО. Разумеется, что в силу требования (14) на практике может быть использован лишь фрагмент квадрата (прямоугольник) с числом столбцов $m \leq n - 1$.

Неоспоримое преимущество плана в виде латинского квадрата состоит в максимально экономном использовании композиционного материала: каждая концентрация полностью заполненного равномерного распределения в каждой строке и каждом столбце используется только один раз. Теоретически существует возможность нахождения ортогонального квадрата, у которого все векторы столбцы (векторы концентраций) будут взаимно ортогональны или, иначе, корреляционная связь между концентрациями любых двух элементов будет отсутствовать. Тем самым ортогональное планирование состава СО для учета межэлементных влияний по принципу латинского квадрата открывает в прикладной спектроскопии перспективу решения задачи типа «minimax»: достижения максимального результата при затрате минимального количества средств.

Выясним возможность выполнимости равенства (11) для всех пар столбцов латинского квадрата одновременно. Число таких пар для квадрата n -го порядка равно

$$k = \frac{n(n-1)}{2}. \tag{16}$$

Каждая строка квадрата вносит определенное слагаемое в сумму (9) каждой пары столбцов, причем общий вклад строки во все суммы одинаков для всех строк и равен сумме произведений различных выборок (сочетаний) элементов множества N

$$N = \{1, 2, \dots, n\} \tag{17}$$

по два:

$$S_i = \frac{(n-1)n(n+1)(3n+2)}{24}. \quad (18)$$

Тогда общая сумма, вносимая всеми строками, будет равна

$$S_0 = nS_i, \quad (19)$$

так что на каждую пару столбцов приходится средняя сумма, равная

$$\bar{S}_n = \frac{n(n+1)(3n+2)}{12}. \quad (20)$$

Нетрудно убедиться, что при всех значениях n имеет место

$$\bar{S}_n = A. \quad (21)$$

Этот результат, обусловленный требованием 2, означает, что равенство нулю всех коэффициентов парной корреляции столбцов квадрата невозможно или, иначе, что $|r|$ - матрица латинского квадрата не может быть минимизирована до нуля, а, следовательно, среди латинских квадратов с элементами из (17) нет таких, что их вектор-столбцы образуют идеально взаимно ортогональную систему. (Однако такую систему можно получить для циклических прямоугольников, о чем будет сказано ниже). Вследствие этого оптимальным вариантом здесь следует считать равенство элементов $|r|$ - матрицы величине

$$|r| = \left| \frac{\bar{S}_n - A}{B} \right| = \frac{1}{n-1}. \quad (22)$$

Поэтому в дальнейшем мы будем считать оптимальными (или ортогонализированными) квадраты, у которых $|r|$ - матрица минимизирована до уровня (22). В общем же диапазоне варьирования величины r определяется граничными суммами

$$S_{\max} = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}, \quad (23)$$

$$S_{\min} = \frac{n(n+1)(n+1)}{6}.$$

Задача нахождения ортогонализированных в указанном смысле латинских квадратов чрезвычайно затрудняется тем, что число латинских квадратов очень быстро увеличивается с увеличением порядка квадрата, причем общее число всех латинских квадратов данного порядка в общем неизвестно. Кроме того, перебор латинских квадратов или их генерирование является сложной самостоятельной задачей. Эти особенности делают поиск ортогонализированных латинских квадратов в общем чрезвычайно трудным.

Задача в значительной степени облегчается с применением комбинаторного метода поиска, основанного на переборе множества т. наз. циклических латинских квадратов, впервые описанных в [15]. Производящей такого квадрата является перестановка из чисел натурального ряда [16]:

$$p = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ x_1 & x_2 & \dots & x_n \end{pmatrix}, \quad (24)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n – разные элементы множества (17). Столбцы такого квадрата являются циклическими перестановками производящей перестановки, так что сам квадрат имеет вид:

$$\begin{matrix} x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_n \\ x_2 & x_3 & x_3 & \dots & x_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_n & x_1 & x_2 & \dots & x_{n-1} \end{matrix} \quad (25)$$

Гамильтоновы графы общих законов композиции циклических латинских квадратов представлены на рис. 3.

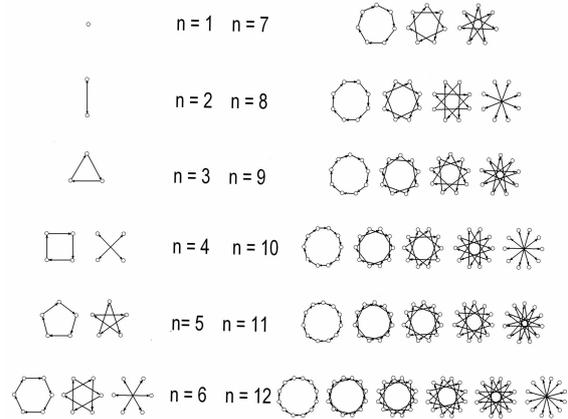


Рис. 3. Гамильтоновы графы законов композиции циклических латинских квадратов, $n = 1 \div 12$

Известно [14], что общее число всех разных перестановок из n элементов (в данном случае – чисел натурального ряда) равно $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n$. Для $n = 5$ оно равно 120, а для $n = 10$ – уже 3628800.

В ИЧМ НАНУ на языке Бейсик был составлен комплекс компьютерных программ автоматизации комбинаторного поиска оптимальных циклических латинских квадратов. Основным звеном этого комплекса является программа генерирования всех производящих перестановок. В результате найдены ортогонализированные циклические латинские квадраты для значений n от 6 до 12.

Здесь нет возможности привести все найденные оптимальные результаты. Для $n = 12$ одним из наилучших найденных приближений является латинский квадрат, производящей перестановкой которого является

$$p = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \\ 1 & 3 & 4 & 11 & 5 & 2 & 10 & 8 & 7 & 12 & 6 & 9 \end{pmatrix}; \quad (26)$$

$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \\ 2 & 6 & 12 & 10 & 7 & 11 & 1 & 4 & 3 & 9 & 8 & 5 \\ 3 & 12 & 8 & 2 & 10 & 5 & 9 & 1 & 11 & 6 & 7 & 4 \\ 4 & 10 & 2 & 5 & 11 & 9 & 8 & 12 & 1 & 7 & 3 & 6 \\ 5 & 7 & 10 & 11 & 3 & 1 & 12 & 6 & 4 & 8 & 2 & 9 \\ 6 & 11 & 5 & 9 & 1 & 8 & 2 & 10 & 12 & 3 & 4 & 7 \\ 7 & 1 & 9 & 8 & 12 & 2 & 5 & 11 & 10 & 4 & 6 & 3 \\ 8 & 4 & 1 & 12 & 6 & 10 & 11 & 3 & 7 & 5 & 9 & 2 \\ 9 & 3 & 11 & 1 & 4 & 12 & 10 & 7 & 6 & 2 & 5 & 8 \\ 10 & 9 & 6 & 7 & 8 & 3 & 4 & 5 & 2 & 1 & 12 & 11 \\ 11 & 8 & 7 & 3 & 2 & 4 & 6 & 9 & 5 & 12 & 10 & 1 \\ 12 & 5 & 4 & 6 & 9 & 7 & 3 & 2 & 8 & 11 & 1 & 10 \end{matrix} \quad (27)$$

Нетрудно убедиться, что среди 66 различных пар столбцов данного квадрата 24 пары характеризуются значением $|r_1| = 0,084$, 18 пар - $|r_2| = 0,105$ и 24 пары - $|r| = 0,091$. Рассматривая данный квадрат как модель для плана эксперимента, в котором строки традиционно соответствуют образцам, а столбцы – компонентам, можно считать, что все 12 его вектор-столбцов образуют почти полностью взаимно ортогонализованную систему, которая поэтому может рассматриваться как оптимальная для создания соответствующего комплекта стандартных образцов с числом контролируемых компонентов $n \leq 11$.

Для четных значений n посредством специальной компьютерной программы комбинаторного поиска были также найдены циклические латинские квадраты со значением $r = 1$ в $|r|$ -матрице, объединяющим $n / 2$ пар столбцов данного квадрата. После их удаления образуется прямоугольник размерностью $n \times (n / 2 - 1)$ с предельно возможной здесь минимизацией оставшейся $|r|$ -матрицы. В качестве примера приведем найденный таким образом латинский квадрат для $n = 10$ [17], производящей перестановкой которого является

$$p = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ 1 & 5 & 4 & 3 & 2 & 10 & 6 & 7 & 8 & 9 \end{pmatrix}: \quad (28)$$

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 2 | 8 | 7 | 6 | 10 | 1 | 5 | 4 | 3 | 9 |
| 3 | 7 | 6 | 10 | 2 | 9 | 1 | 5 | 4 | 8 |
| 4 | 6 | 10 | 2 | 3 | 8 | 9 | 1 | 5 | 7 |
| 5 | 10 | 2 | 3 | 4 | 7 | 8 | 9 | 1 | 6 |
| 6 | 1 | 9 | 8 | 7 | 4 | 3 | 2 | 10 | 5 |
| 7 | 5 | 1 | 9 | 8 | 3 | 2 | 10 | 6 | 4 |
| 8 | 4 | 5 | 1 | 9 | 2 | 10 | 6 | 7 | 3 |
| 9 | 3 | 4 | 5 | 1 | 10 | 6 | 7 | 8 | 2 |
| 10 | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |

Замечательным признаком данного квадрата является наличие в его $|r|$ -матрице элементов только двух значений: 40 элементов $r = 0,006$ и 5 элементов $R = 1,000$, причем в результате образуется 5 пар столбцов со связью R . Если их удалить, а затем из каждой пары выбрать по столбцу, то оставшаяся половина столбцов квадрата (равно как и половина выбранная) образует латинский прямоугольник вышеуказанной размерности, $|r|$ -матрица которого будет состоять исключительно из элементов r . Заметим, что во всех подобных вариантах расчленения данного квадрата достигается максимально возможная минимизация $|r|$ -матрицы. Действительно, для $n = 10$ значение величины $A = n(n + 1) / 4 = 303,5$, т.е. выражается дробным числом, тогда как любая из сумм (9) при принятом здесь выборе элементов квадрата как чисел натурального ряда может быть только целочисленной. Наилучшими целочисленными приближениями дроби 303,5 являются числа 302 и 303. Но как раз именно эти и только эти числа встречаются среди сумм (9) в полученных прямоугольниках.

Заключительные замечания. Из рассмотрения структуры корреляционных связей плана следует, что изменение значения любого элемента плана повлечет за

собой ухудшение его качественных характеристик. Конечно, это предъявляет очень жесткие требования к процессу воплощения выбранного плана эксперимента в реальный комплект стандартных образцов, состоящие в необходимости предельно точного воспроизведения в образцах комплекта всех элементов плана. Удовлетворить их относительно просто можно в тех случаях, где в качестве анализируемого вещества выступают жидкости или порошки, позволяющие легко получать композиции в строго заданных соотношениях. Решение же подобной задачи для спектрального анализа, например, черных металлов традиционными методами металлургии представляется очень сложной проблемой даже для опытных металлургов, что можно видеть из сопоставления состава проектного плана и соответственно выплавленного уже упоминавшегося комплекта № 154 углеродистых сталей. Однако представляется, что эти трудности могут быть относительно легко преодолены с применением методов порошковой металлургии. Впервые в Украине, а, может быть и в мировой практике вообще, этот способ изготовления стандартных образцов для спектрального анализа сложных сплавов был успешно испытан Куделей [18] и в дальнейшем нашел столь же успешные применения в работах других исследователей [19].

Здесь уместно также отметить, что данная концепция как основанная на применении ортогонализованного латинского квадрата в качестве плана эксперимента, конечно, в общем далеко не ограничивается рамками количественного спектрального анализа: с тем же успехом она может быть испытана и реализована во всех других случаях, далеких от проблем спектрального анализа и аналитической химии вообще, но таких, где имеет место четко выраженное взаимное влияние компонентов системы и где желательное решение задачи по типу «minimax». С этой точки зрения применение данной концепции к количественному спектральному анализу [20] является лишь одним из возможных его приложений.

Выводы

Из всего вышеизложенного по данной работе можно сделать следующие выводы:

1. Непременным условием достижения оптимального учета межэлементных эффектов при количественном спектральном анализе сложных веществ методами множественной регрессии является равномерность распределения элементов плана эксперимента и ортогональность всех его вектор-столбцов.
2. Общим недостатком известных решений проблемы учета межкомпонентных эффектов является отсутствие надлежащего учета указанных требований, что является пробелом в развитии данного вида анализа.
3. Этот пробел восполнен разработкой математической модели оптимального плана эксперимента в виде ортогонализованного латинского квадрата, обеспечивающей как равномерность распределения, так и ортогональность всех вектор-столбцов n -мерного пространства.
4. Методами комбинаторики найдены ортогонализованные циклические латинские квадраты для значений n от 6 до 12.
5. Практическое применение найденных моделей может быть реализовано во всех других случаях нали-

чия взаимных эффектов между компонентами системы и где требуется достижение максимального качества их оценки при затрате минимальных средств.

Перспективы. Представляется, что наиболее перспективными направлениями развития данной концепции являются следующие:

1. Комбинаторный поиск ортогонализированных квадратов здесь ограничен областью циклических латинских квадратов как оказавшейся наиболее удобной для данной цели. Не исключено, что существуют другие области общего множества латинских квадратов, также удобные для комбинаторного поиска. Нахождение и последующее исследование таких областей может расширить число оптимальных планов эксперимента.

2. Представляется перспективным также исследование возможности достижения большей степени ортогонализации за счет отказа от строгой равномерности распределения плана, например, путем рациональной вариации элементов квадрата относительно их строгих значений как средних.

3. Для подтверждения приведенных преимуществ вышеописанных ортогонализированных латинских квадратов представляется целесообразным проведение соответствующего машинного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

- Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. – Донецк: ДонГУ, 2000. – 376 с.
- Hald A. Statistical Theory with Engineering Applications. – N.Y.: J. Wiley & Sons, Inc. – 1952. – 616 p.
- Северин Э.Н., Буравлев Ю.М. Математическое моделирование поиска оптимального плана эксперимента при количественном спектральном анализе с применением нелинейной градуировочной характеристики // Математическое моделирование – 2007. – № 1 (16). – С. 61 – 64.
- Курош А.Г. Курс высшей алгебры. – М.: Наука, 1975. – С. 66.
- Комплекс программный «Гамма». Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Л.: Изд. НПО «Буревестник», 1977. – 24 с.
- Спектран. Программно-аппаратный комплекс для рентгеновского спектрометра СРМ-25. Представительство ЗАО «Научприбор» в Украине. – Запорожье, 2003. – 8 с.
- Першин Н.В., Мосичев В.И. Построение экономических планов градуировочных образцов для спектральных методов анализа // Тезисы XIX Всесоюзного съезда по спектроскопии, секция «Спектральный анализ». – Томск: Изд. Томского филиала СО АН СССР. – 1983. – С. 72 – 74.
- Гуничева Г.Н. Развитие рентгено-флуоресцентного метода для обеспечения качества экогеоаналитических данных: автореферат дис. д-ра химических наук. Иркут. гос. ун-т. – 1998. – 36 с.
- Ревенко А.Г. Рентгено-флуоресцентный анализ: состояние и тенденции развития // Зав. лаб.: Диагностика мат. – 2004. – 70. – № 9. – С. 29 – 32, 73.
- Szalóki Imre, Török Szabina B., Ro Chul-Un, Injuk Jasna, Van Criecken René E. X-Ray Spectrometry // Anal. Chem. – 2000. – 66. – № 12. – P. 211 – 233.
- Касьянов П.М. Учет матричных эффектов при количественном рентгенофазовом анализе // Зав. лаб.: Диагностика мат. – 2004. – 70. – № 9. – С. 29 – 32, 73.
- Quevauviller Ph. Reference materials: an inquiry into their use and prospect in Europe // TRAC: Trends Anal. Chem. Ref. Ed. – 1999. – 18. – P. 76 – 85.
- Popescu Ileana Liliana, Tavase I. The role of reference materials and equipment qualification in method validation // J. Anal. Lett. – 2002. – 35. – № 5. – P. 1107 – 1116.
- Кофман В. Введение в комбинаторику. – М.: Наука, 1975. – 478 с.
- Северин Э.Н., Павлухина А.В. // Зав. лаб. – 1968. – № 4. – С. 433 – 435.
- Калужнин Л.А., Суцанский В.И. Преобразования и перестановки. – М.: Наука, 1979. – 112 с.
- Э.Н.Северин. Ортогональный латинский прямоугольник как план эксперимента при количественном спектральном анализе многокомпонентных веществ // Сборник докладов V н.-т. конф. «Обеспечение контроля качества продукции металлургии и машиностроения». – Днепропетровск. ОАО «Днепроркнига». – 2003. – С. 23 – 26.
- Е.С. Куделя. Спектральный анализ металлов и сплавов. – Киев: Гостехиздат УССР, 1961. – С. 44.
- Способ получения порошковой композиции для подготовки церийсодержащих стандартных образцов: А.с. 1460827 СССР, МКИ В 22 F 1.00, 9.30 / Сенотрусов С.К., Величко В.В., Шульга Д.Т., Северин Э.Н. и др. (Украина) – № 4186773/31 – 02; Заявлено 27.01.87; Опубликовано 22.10.88, Бюлл. № 32. 85.
- Патент RU 2076310 МКИ С 1 6 G 01 N 21/67. Способ количественного спектрального анализа многокомпонентных веществ. / Э.Н.Северин (UA); Заявл. 25.10.91. Опубл. 27.03.97.